

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265636

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

---

(51)Int.Cl. C08L 33/00  
C08F 2/22  
C08L 57/10  
// C09D 5/02

---

(21)Application number : 09-069622 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1997 (72)Inventor : DOI YASUTAKA  
FUKUZUMI TATSUSHI  
NOMURA MINA

---

## (54) AQUEOUS RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin composition which has good resistance to alcohol shock and gives a film with good water resistance, by dissolving or dispersing a vinyl copolymer produced by suspension polymerization and having a specified solid acid value and hydroxyl number in an aqueous medium containing a volatile base to give an aqueous liquid, and subjecting a vinyl monomer mixture to emulsion polymerization in the aqueous liquid.

**SOLUTION:** The vinyl copolymer (A) is produced by suspension polymerization and has a solid acid value of 50-200 mg KOH/g, a solid hydroxyl number of 5-80 mg KOH/g, a weight-average molecular weight of 5,000 to 500,000, and a mean particle diameter of 30-400  $\mu\text{m}$ . Examples of preferable vinyl compound containing an acid radical and a hydroxyl group include (meth)acrylic acid, itaconic acid and 2-hydroxyethyl (meth)acrylate. A base preferably used for dissolving or dispersing component A is ammonia. A vinyl monomer mixture [preferably glycidyl (meth)acrylate, etc.] in an amount of 30-300 pts.wt. based on 100 pts.wt. component A is subjected to emulsion polymerization by dispersing it in the aqueous medium having component A dispersed therein.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a useful aqueous resin composition at aquosity covering material, such as a paint and printer's ink, adhesives or paper, the processing treatment agent of textiles, etc.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Since the emulsion which uses water solubility or water dispersibility vinyl system polymer as emulsion stabilizer does not contain the emulsifier of low molecular weight, if this is applied, a waterproof good coat will be obtained comparatively. Since such an emulsion has the character of water-soluble polymer, having the characteristic suitable for a covering material use is known.

It excels in film-forming, pigment dispersibility, and substrate adhesion, and since mobility is close to viscous flow, it excels also in coating nature, and it has the feature of giving high appearance to a coat.

[0003] For example, the emulsion obtained by using water-soluble vinyl system polymer of high acid value, wherein pigment dispersibility, leveling nature, and the version plugging nature at the time of printing paint are good for JP,53-84091,A as emulsion stabilizer is proposed.

[0004] However, since this emulsion has the insufficient dispersion stability represented by alcoholic [-proof] shocking nature etc., when a lot of alcoholic solvents are combined paint film appearance and, for example for the purpose of drying improvement, it has the problem of being easy to produce an aggregate. This emulsion is in the tendency for compatibility with the monomer component which carries out an emulsion polymerization to water-soluble polymer used as a dispersing agent to be low, for this reason has the problem that paint film appearance is easy to be spoiled.

[0005]The method of improving the dispersion stability and compatibility of such an emulsion is examined from the former.

[0006]For example, to JP,52-110749,A. The denaturation acrylic resin which made glycidyl (meta) acrylate react to the acrylic resin of high acid value obtained by a solution polymerization method is used as a polymer dispersing agent, and the emulsion obtained by carrying out the emulsion polymerization of the polymerization nature vinyl monomer in water-alcoholic media is indicated. Although this emulsion is excellent in dispersion stability or compatibility, the vinyl group introduced into denaturation acrylic resin which is a dispersing agent serves as a graft point at the time of the emulsion polymerization of a monomer, and this is considered for a dispersing agent and an emulsion particle to join together chemically.

[0007]The emulsion obtained by supplying neutralization and the vinyl system monomeric mixture which aquosity-izes and contains a glycidyl group content vinyl system monomer in this to JP,2-307999,A, and carrying out the emulsion polymerization of the high acid value resin obtained by solution polymerization or mass polymerization to it is indicated. This emulsion is considered that the dispersion stability and compatibility of an emulsion which are acquired are improved when the acid radical in the high acid value resin used as a dispersing agent and the glycidyl group in a vinyl system monomeric mixture react at the time of an emulsion polymerization.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, making the acrylic resin of high acid value which carried out solution polymerization, and glycidyl (meta) acrylate react takes the emulsion indicated to JP,52-110749,A a long time, and it has the problem that a manufacturing process is complicated. The medium of the emulsion obtained is a water-alcohol system, and since an organic solvent is included so much, it has the problem that use in the field to which the use range of an organic solvent is restricted is difficult.

[0009]Since the alcoholic [-proof] shocking nature of the emulsion indicated to JP,2-307999,A is insufficient, it has the problem that application for covering material uses, such as a paint with which the paint film appearance of a high level and drying property are searched for, and printer's ink, is restricted.

[0010]The emulsion indicated to JP,2-307999,A, Since polymerization stability falls, and it will thicken and will become easy to gel the high acid value resin manufactured by solution polymerization in an emulsion polymerization in the manufacturing process if neutralization and the aquosity-ized polymer solution are used as a dispersing agent as it is, It has the problem that it is necessary to distill an organic solvent out of a dispersing agent solution before an emulsion polymerization. Distilling off of a solvent makes the manufacturing process complicated, and is not preferred practically. In manufacturing high acid value resin by mass polymerization, in order to make solubility to the water of the resin obtained good, it is

necessary to pulverize resin or to improve hydrophilic nature of resin, and has the problem that a manufacturing process becomes complicated as a result, or the water resisting property of a coat falls.

[0011]This invention is made by an above-mentioned background, and the purpose is to provide the aqueous resin composition excellent in alcoholic [-proof] shocking nature, the water resisting property of a coat, etc.

[0012]

[Means for Solving the Problem]Aquosity liquid which used a volatile base into a drainage system medium, and dissolves or distributed a specific solid vinyl system copolymer manufactured with a suspension polymerization method as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose, An aqueous resin composition which shows an operation outstanding as an emulsifier used at the time of an emulsion polymerization, and is obtained from this found out having alcoholic [-proof] advanced shocking nature and the water resisting property of a coat, and completed this invention.

[0013]This invention Namely, the solid acid value 50 - 200 mgKOH/g, the solid water acid radical value 5 - 80 mgKOH/g, Vinyl system copolymer (A) 100 weight section which is the range of the weight average molecular weight 5000-50000 and whose mean particle diameter manufactured by a suspension polymerization method is 30-400 micrometers is dissolved or distributed in a drainage system medium containing a volatile base, It is in an aqueous resin composition obtained by distributing the vinyl system monomeric mixture (B) 30 - 300 weight sections, and carrying out an emulsion polymerization into this drainage system medium.

[0014]

[Embodiment of the Invention]The vinyl system copolymer (A) used by this invention needs to be manufactured by a suspension polymerization method, and needs to be a range whose mean particle diameter is 30-400 micrometers.

[0015]It is because this is in the tendency which can perform an emulsion polymerization stably and does not produce an aggregate easily during a polymerization compared with the case where what those who use as a dispersing agent what was manufactured with the suspension polymerization method manufactured by the solution polymerization method etc. is used even if it was a vinyl system copolymer of the same presentation. Although this detailed reason is unknown, it is thought that it originates in the copolymeric difference of a vinyl system copolymer.

[0016]By making the vinyl system copolymer (A) used by this invention into the range in which the mean particle diameter is 30-400 micrometers, since there is little powdered scattering, it is dealt with, and a sex is good and the solubility to a drainage system medium becomes good. It is the range of 70-350 micrometers more preferably. In this invention, since a vinyl system

copolymer (A) is manufactured with a suspension polymerization method, the particles which have such specific mean particle diameter can be manufactured easily. By filtration, a vinyl system copolymer (A) can be easily obtained as hard resin, and it has the feature that complicated operation of organic solvent removal is unnecessary.

[0017]The solid acid value of the vinyl system copolymer (A) used by this invention needs to be the range of 50 - 200 mgKOH/g. While the dissolved water in fuel of the (A) ingredient and the dispersion stability at the time of an emulsion polymerization become good by making solid acid value into 50 or more mgKOH/g, it is because the alcoholic [-proof] shocking nature of the aqueous resin composition obtained is in the tendency which becomes good. It is because the water resisting property of the coat obtained from an aqueous resin composition is in the tendency which becomes good by making solid acid value into 200 or less mgKOH/g. It is the range of 70 - 150 mgKOH/g more preferably. The vinyl system copolymer (A) used by this invention, The acid radical content vinyl compound which has acidic groups, such as a carboxyl group and a sulfonic acid group, is made into a constituent, and, as for this acid radical content vinyl compound, it is preferred to be used in 6 to 40% of the weight of the range so that the solid acid value of the (A) ingredient may serve as the range of 50 - 200 mgKOH/g.

[0018]As an example of an acid radical content vinyl compound, dibasic acid [, such as monobasic acid; boletic acid, such as acrylic acid (meta) and crotonic acid maleic acid, and itaconic acid ];, these partial ester, etc. are mentioned, for example. These can also be used combining two or more sorts. When a carboxyl group content vinyl compound is used especially, the dispersion stability at the time of carrying out the emulsion polymerization of the solubility or the dispersibility, and the vinyl system monomeric mixture (B) to a drainage system solvent of the (A) ingredient is in a very good tendency, and is preferred. Especially desirable carboxyl group content vinyl compounds are acrylic acid (meta) and itaconic acid.

[0019]The solid water acid radical value of the vinyl system copolymer (A) used by this invention needs to be the range of 5 - 80 mgKOH/g. This is because the dispersion stability of the emulsion at the time of an emulsion polymerization is in the tendency which becomes good by making solid water acid radical value into 5 or more mgKOH/g. It is because the water resisting property of the coat obtained from an aqueous resin composition is in the tendency which becomes good by making solid water acid radical value into 80 or less mgKOH/g. It is the range of 10 - 50 mgKOH/g more preferably. The vinyl system copolymer (A) used by this invention makes a hydroxyl group content vinyl compound a constituent, and it is [ this hydroxyl group content vinyl compound ] preferred to be used in 1 to 30% of the weight of the range so that the solid water acid radical value of the (A) ingredient may serve as the range of 5 - 80 mgKOH/g.

[0020]As an example of a hydroxyl group content vinyl compound, for example 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, The acrylic acid alkyl ester of hydroxyl content of 2-hydroxypropyl (meta)

acrylate, 4-hydroxybutyl (meta) acrylate, etc. (meta), The poly epsilon-caprolactone addition of 2-hydroxyethyl methacrylate, polyethylene-glycols (meta) acrylate, etc. are mentioned. 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and 2-hydroxypropyl (meta) acrylate are preferred also in these. [0021]The vinyl compound of others which constitute the vinyl system copolymer (A) used by this invention is used in 30 to 93% of the weight of the range, and can be arbitrarily chosen according to the purpose from what has a vinyl group which can polymerize at least one piece.

[0022]If others carry out a vinyl compound, for example Styrene, vinyltoluene, Vinyl aromatic compounds, such as alpha-methylstyrene and benzyl (meta) acrylate, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, i-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, The acrylic acid alkyl ester which has an alkyl group of 1-18 carbon numbers, such as isoboronyl (meta) acrylate (meta), The vinyl compound containing glycidyl groups, such as glycidyl (meta) acrylate and allyl glycidyl ether, Ethylene glycol di(metha)acrylate, butylene glycol di(metha)acrylate, Polyfunctional vinyl compounds, such as triaryl cyanurate and trimethylolpropane triacrylate, Alkylamino (meta) acrylate, such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate, and the alkyl halide salt of those, N-methyl (meta) acrylamide, N-isobutyl(meta) acrylamide, N-methylol(metha)acrylamide, Publicly known polymerization nature vinyl compounds, such as a vinyl compound containing amide groups, such as N-butoxymethyl(meta) acrylamide and diacetone acrylamide, other allyl (meta) acrylate, vinyl acetate, vinyl propionate, and acrylonitrile, are mentioned.

[0023]The ranges of weight average molecular weight of the vinyl system copolymer (A) used by this invention need to be 5000-50000. This is because the water resisting property of the coat obtained from an aqueous resin composition is in the tendency which becomes good by making weight average molecular weight or more into 5000. It is because it is in the tendency that generating of an aggregate and the viscosity rise at the time of the emulsion polymerization of a vinyl system monomeric mixture (B) are controlled, and an emulsion polymerization can be performed stably by making weight average molecular weight or less into 50000. It is the range of 8000-30000 more preferably.

[0024]As for the vinyl system copolymer (A) used by this invention, it is preferred that it is a range whose second order transition temperature (henceforth, Tg) is 20-130 \*\*. This is because it is in the tendency for film-forming [ of the aqueous resin composition obtained ] to become good by Tg being not less than 20 \*\* by being in the tendency for the blocking resistance of the coat obtained from an aqueous resin composition and a water resisting property to become good, and considering it as 130 \*\* or less. It is the range of 40-110 \*\* more preferably.

[0025]When manufacturing the vinyl system copolymer (A) used by this invention with a

suspension polymerization method, a chain transfer agent etc. are used the dispersing agent enumerated below, for example, an initiator, and if needed, but it is not limited to these.

Polymerization conditions in particular, such as a feeding method of a monomer and polymerization temperature, are not limited, either.

[0026]As a dispersing agent, publicly known water soluble polymers, such as polyvinyl alcohol of the degree of saponification of 70 to 100% of range and poly(meta) acrylic acid specific salt, etc. can be used, for example.

[0027]As an initiator, peroxide system initiators, such as azo initiators, such as azobisisobutyronitrile, and benzoyl peroxide, etc. can be used, for example.

[0028]As a chain transfer agent, n-dodecyl mercaptan, a alpha-methylstyrene dimer, etc. can be used, for example.

[0029]The vinyl system copolymer (A) manufactured by a suspension polymerization method can be easily taken out as solid resin by filtering and drying, after suspension polymerization is completed.

[0030]A vinyl system copolymer (A) can be used as a dispersing agent by making it dissolve or distribute in the drainage system medium containing a volatile base. In this case, if nonvolatile bases, such as sodium hydroxide and ammonium hydroxide, are used, after applying the aqueous resin composition obtained to a various application, a nonvolatile base and its salt will remain in resin. Since this may cause an adverse effect for the water resisting property of resin, etc., it is not preferred.

[0031]As a volatile base used for the dissolution or distribution of a vinyl system copolymer (A), For example, ammonia, triethylamine, propylamine, diethylamine, Tripropylamine, dibutyl amine, amyl amine, 1-aminoctane, 2-dimethylamino ethanol, ethylamino ethanol, 2-diethylamino ethanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 1-dimethylamino 2-propanol, 3-dimethylamino 1-propanol, 2-propylamino ethanol, ethoxy propylamine, aminobenzyl alcohol, morpholine, etc. are mentioned. Although these can be used combining two or more kinds according to the purpose, the case where ammonia is used is especially in the tendency for the water resisting property of the coat obtained from an aqueous resin composition to become good, and is especially preferred.

[0032]a volatile base receives the acid radical in a vinyl system copolymer (A) -- 0.5-1 -- being used in the range which becomes an equivalent amount is preferred. This is because it is in the tendency for the solubility to the drainage system solvent of the (A) ingredient or dispersibility to become good, and for the dispersion stability at the time of carrying out the emulsion polymerization of the vinyl system monomeric mixture (B) to become good by making the volatile base to be used into 0.5 or more equivalent weight. Since the viscosity of the solution of the (A) ingredient or a water dispersion does not become high too much by making the volatile base to be used into 1 or less equivalent weight, it is because the dispersion

stability of the vinyl system monomeric mixture at the time of an emulsion polymerization (B) is in the tendency which becomes good. It is a more desirable range of 0.6 - 0.9 equivalent weight.

[0033]As for the quantity of the water used when obtaining the solution or the water dispersion of a vinyl system copolymer (A), it is preferred to adjust so that the solid content of the solution obtained or a water dispersion may be 25 to 35 % of the weight. The solid content of the aqueous resin composition of this invention obtained by making solid content into 25 % of the weight or more, Since the viscosity of the solution of the (A) ingredient or a water dispersion does not become high too much by being in the tendency which becomes a thing suitable for uses, such as aquosity covering material, adhesives or paper, and a processing treatment agent of textiles, and making solid content into 35 or less % of the weight, The dispersion stability of the vinyl system monomeric mixture at the time of an emulsion polymerization (B) is in the tendency which becomes good.

[0034]Dispersion stability is high, and is hypoviscosity and the handling by about 40 to 45% of the weight of high solid content is possible for the aqueous resin composition of this invention obtained using a vinyl system copolymer (A) as a dispersing agent. It has a desirable gestalt on safety and hygiene excluding any organic solvents other than a volatile base.

[0035]Although the vinyl system monomeric mixture (B) used by this invention can be used combining suitably the vinyl system compound used as a constituent of a vinyl system copolymer (A), and the same publicly known compound, It is preferred to use the vinyl system compound which contains glycidyl groups, such as glycidyl (meta) acrylate and allyl glycidyl ether, especially. In this case, as for the amount of the vinyl system compound used containing a glycidyl group, it is preferred that it is 4 to 30% of the weight of the range of a vinyl system monomeric mixture (B). This by making the amount of the vinyl system compound used containing a glycidyl group into 4 % of the weight or more, When the alcoholic [-proof ] shocking nature of the aqueous resin composition obtained and the water resisting property of the coat obtained from an aqueous resin composition are in the tendency which becomes good and consider it as 30 or less % of the weight, it is because it is in the tendency for the viscosity of the aqueous resin composition obtained to become a thing suitable for practical use, and for the film formability of a coat to become good. It is 6 to 15% of the weight of a range more preferably.

[0036]The amount of the vinyl system monomeric mixture (B) used in this invention needs to be the range of 30 - 300 weight section to vinyl system copolymer (A) 100 weight section. By this being in the tendency for the water resisting property of the coat obtained from an aqueous resin composition by making the amount used into 30 or more weight sections to become good, and considering it as 300 or less weight sections, It is because the film formability of the aqueous resin composition obtained by being able to perform an emulsion polymerization

stably and being hard to produce the particles and aggregate of a large diameter during a polymerization and a water resisting property are in the tendency which becomes good. Preferably, it is the range of 50 to 200 weight section.

[0037]The aqueous resin composition of this invention dissolves a vinyl system copolymer (A) into the drainage system medium containing a volatile base, and is obtained by adding and carrying out the emulsion polymerization of the vinyl system monomeric mixture (B) to this aquosity liquid.

[0038]Although not limited in particular for the addition method of a vinyl system monomeric mixture (B), it is preferred to add a vinyl system monomeric mixture (B) from a polymerization stability point as a pre emulsion underwater distributed by the surface-active agent.

[0039]As a surface-active agent used, for example Sodium dodecylbenzenesulfonate, Polyoxyethylene alkyl (phenyl) ethereal sulfate sodium, Anionic system surface-active agents, such as dialkyl sulfo sodium succinate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene alkyl (phenyl) ether, etc. are mentioned, The sodium salt of acrylic acid (meta) polyoxyethylene sulfate ester, Anionic system polymerization nature surface-active agents, such as sodium salt of alkyl allylsulfosuccinate, and glycerin allyl nonylphenyl polyoxyethylene ammonium sulfate ether, Although polymerization nature surface-active agents, such as polyoxyethylene alkylbenzene (meta) acrylate and GURISERINARIRU nonylphenyl polyeethylene glycol ether, are mentioned and these can be used combining two or more kinds according to the purpose, Especially, the case where the polymerization nature surface-active agent containing a copolymerizable vinyl group is used is especially in the tendency for the water resisting property of the coat obtained from an aqueous resin composition to become good, and is preferred.

[0040]As an initiator of an emulsion polymerization, publicly known initiators, such as a redox system initiator which uses together reducing agents, such as water-soluble initiators, a peroxide, sodium subsulfite, such as sodium persulfate, can be used conventionally, and a publicly known chain transfer agent can also be used conventionally if needed. Although not limited, especially polymerization conditions, such as reaction temperature and reaction time, are usually 40 \*\* - 100 \*\* in polymerization temperature, add continuously and should just make a monomeric mixture or its pre emulsion react for about 2 to 10 hours.

[0041]When using the aqueous resin composition of this invention as a paint or ink, in order to make advanced performance reveal, it is possible to add additive agents, such as a film formation auxiliary agent, a defoaming agent, a pigment agent, a thickener, a wax, and an antiseptic, if needed.

[0042]

[Example]Next, an example is given and this invention is explained in detail. The part in an example and a comparative example expresses a weight section, and % expresses weight %.

Evaluation of the characteristic of the aquosity covering material constituent obtained by the example and the comparative example was performed using the method shown below.

[0043]It asked by calculation using the formula of following Fox from Tg (literature value) of the homopolymer of <calculation method of Tg> each ingredient monomer.

Formula of Fox:  $1 / Tg = \sigma \sum w_n / T_{g,n}$  ( $Tg$  of the weight fraction of a  $w_n = n$  monomer, and the homopolymer of a  $T_{g,n} = n$  monomer)

[0044]The weight average molecular weight of standard polystyrene conversion was measured using <weight-average-molecular-weight> GPC.

[0045]mg of a potassium hydrate required to neutralize the carboxyl group contained in the <acid value> vinyl system copolymer 1g -- a number.

[0046]mg of the hydroxyl group contained in the <hydroxyl value> vinyl system copolymer 1g, and the potassium hydrate of equimolar -- a number.

[0047]The microphotograph of the <mean-particle-diameter> particle was taken, the diameter of particles was measured, 1000 grains of average value were taken, and it was considered as mean particle diameter.

[0048]The <waterproof> aquosity covering material constituent was applied so that solid thickness might become a glass plate with 10 micrometers, and it dried at 100 \*\* after 1-hour setting with the room temperature for 15 minutes, and was considered as the specimen. This specimen was immersed in 25 \*\* water for 12 hours, the situation of damage to a coat was observed by viewing, and it judged by the following standards.

O : damage is not checked by the coat after immersion.

O : few [ a coat ] white blush marks were checked after immersion.

\*\*: The white blush mark of the coat was checked after immersion.

x: The damage to bulging etc. was checked by the coat after immersion.

[0049]100 g of isopropyl alcohol was added and diluted to the <alcoholic [-proof] shocking nature> aqueous resin composition 100g, and the alcoholic dilution-water nature resin dispersant was obtained. This was allowed to stand at the room temperature on the 1st, the state of dispersion liquid was observed by viewing, and it judged by the following standards.

O : with no change to dispersion liquid.

O : thickening slight to dispersion liquid was checked.

\*\*: Dispersion liquid thickened greatly.

x: In gelling or an aggregate, it was generated by dispersion liquid.

[0050][Composition of a vinyl system copolymer (A)]

The synthetic example 1 : - In the polymerization reaction machine provided with the synthetic agitator of a vinyl system copolymer (A-1), the thermometer, and the flowing-back condensation machine. Once churning is stopped, after agitating by putting 0.6 copy of polyvinyl alcohol (80% of the degree of saponification, the degree of polymerization 1,700) into

200 copies of deionized water and dissolving polyvinyl alcohol thoroughly, 60 copies of methyl methacrylate, ten copies of styrene, nine copies of n-butyl acrylate, Add five copies of 2-hydroxyethyl methacrylate, and 16 copies of methacrylic acid, and churning is started again, Added 0.5 copy of azobisisobutyronitrile, and five copies of n-dodecyl mercaptans, and carried out temperature up to 75 \*\*, reaction temperature was made to react for 3 hours as 75-80 \*\* was maintained, temperature up of the temperature was carried out to 90 \*\* after that, it maintained for 1 hour, and the reaction was terminated. The reactant was filtered with the sieve of 80 micrometers of openings, it dried and the granular vinyl system polymer (A-1) was obtained. The characteristic of the vinyl system copolymer (A-1) obtained in Table 1 is shown.

[0051]- The synthetic examples 2-12 : except changing the presentation of the synthetic constituent of a vinyl system copolymer (A-2 to A-12), and the addition of a chain transfer agent, as shown in Table 1 and Table 2, it compounded like the synthetic example 1 and the vinyl system copolymer (A-2 to A-12) was obtained.

[0052]- 100 copies of isopropyl alcohol was taught to the polymerization reaction machine provided with synthetic example 13 agitator, the thermometer, and the flowing-back condensation machine, and it heated at 80 \*\*. To this, 60 copies of methyl methacrylate, ten copies of styrene, nine copies of n-butyl acrylate, The vinyl system monomeric mixture which consists of five copies of 2-hydroxyethyl methacrylate, 16 copies of methacrylic acid, two copies of azobisisobutyronitriles, and four copies of n-dodecyl mercaptans was dropped over 5 hours, further, 0.2 copy was added and azobisisobutyronitrile was held at 80 \*\* for 2 hours. 0.2 copy of azobisisobutyronitrile was added further after that, it held at 80 \*\* for 2 hours, and the reaction was terminated. The vinyl system copolymer (A-13) was obtained by grinding the solid obtained from the isopropyl alcohol solution of the obtained vinyl system copolymer by distilling off isopropyl alcohol. The characteristic of the vinyl system copolymer (A-13) obtained in Table 2 is shown.

[0053]

[Table 1]

(A)成分組成 (重量部)		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
メチルメタクリレート		6.0	7.5	4.5	6.4	2.0	6.0	4.0
スチレン		1.0	0	1.0	5	2.0	1.0	1.0
n-ブチルアクリレート		9	0	1.0	2.0	0	0	0
2-エチルヘキシルアクリレート		0	1.2	0	0	2.0	5	1.5
2-ヒドロキシエチルメタクリレート		5	5	5	5	5	1.5	2.5
メタクリル酸		1.6	8	3.0	6	3.5	1.0	1.0
連鎖移動剤	n-DM <sup>1)</sup>	5	5	3.5	5	5	5	5
特 性 值	酸価 (mg KOH/g)	104	52	195	39	227	65	65
	水酸基価 (mg KOH/g)	21	21	21	21	21	65	108
	重量平均分子量	9000	10000	15000	10000	9000	10000	10000
	Tg (°C)	89.9	75.9	96.4	61.2	71.8	88.5	60.1
平均粒子径 (μm)		150	120	90	130	200	250	350

[0054]1) n-dodecyl mercaptan [0055]

[Table 2]

(A)成分組成 (重量部)	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
メチルメタクリレート	7.0	6.2	6.0	6.0	6.0	6.0
スチレン	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
n-ブチルアクリレート	1.4	1.0	9	9	9	9
2-エチルヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0	2	5	5	5	5
メタクリル酸	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
連鎖移動剤 n-DM <sup>2)</sup>	5	5	8	1	0.6	4
酸価 (mg KOH/g)	104	104	104	104	104	104
特性值 水酸基価 (mg KOH/g)	0	8.6	21	21	21	21
重量平均分子量	10000	10000	4500	40000	60000	10000
Tg (°C)	81.8	89.3	89.9	89.9	89.9	89.9
平均粒子径 (μm)	130	190	220	160	250	1000<

[0056]2) n-dodecyl mercaptan [0057][Combination of a vinyl system monomeric mixture] The vinyl system monomeric mixture (B-1 to B-2) was blended by the presentation shown in Table 3.

[0058]

[Table 3]

(B)成分組成 (重量部)	B-1	B-2
メチルメタクリレート	3.5	1.0
スチレン	1.0	2.0
n-ブチルアクリレート	0	4.0
2-エチルヘキシルアクリレート	4.0	0
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5
ダリシジルメタクリレート	1.0	2.5
特性値 水酸基価 (mg KOH/g)	2.1	2.1
Tg (°C)	12.9	13.3

[0059][Example 1] An agitator, a thermometer, and a flowing-back condensation machine in the polymerization reaction machine which it had 250 copies of deionized water, 100 copies of solid vinyl system copolymers (A-1) were thrown in, 28% of ammonia solutions [ 7.9 copies of ] were added, and it stirred as it is for 30 minutes, and temperature up was carried out to 70 more \*\*, it held for 1 hour, and the aquosity liquid of the vinyl system copolymer (A-1) was obtained. Next, after carrying out the nitrogen purge of the inside of a reactor, holding an internal temperature at 70 \*\* and adding 0.3 copy of sodium persulfate, 100 copies of vinyl system monomeric mixtures (B-1) were added over 3 hours to this, and temperature up of the internal temperature was carried out to 80 \*\* after that, it held for 2 hours, and the reaction was terminated. Deionized water and an ammonia solution were added to the obtained resin dispersant, it adjusted to it so that solid content might be set to pH 7.5-8.5 40%, and the aqueous resin composition was obtained. The coat quality assessment result of the obtained aqueous resin composition is shown in Table 4.

[0060][Examples 2-7 and comparative examples 1-7] The aqueous resin composition was obtained like Example 1 except having changed the solid aquosity liquid and vinyl system monomeric mixture (B) of the vinyl system copolymer (A) which are used for compounding an aqueous resin composition, as shown in Table 3 and Table 4. The coat quality assessment result of the obtained aqueous resin composition is shown in Table 4 and Table 5.

[0061][Example 8] An agitator, a thermometer, and a flowing-back condensation machine in the polymerization reaction machine which it had 250 copies of deionized water, 100 copies of solid vinyl system copolymers (A-1) were thrown in, 28% of ammonia solutions [ 7.9 copies of ] were added, and it stirred as it is for 30 minutes, and temperature up was carried out to 70 more \*\*, it held for 1 hour, and the aquosity liquid of the vinyl system copolymer (A-1) was obtained. Next, four copies of glycerin allyl nonylphenyl polyoxyethylene ammonium sulfate ether and 30 copies of deionized water were added and stirred to 100 copies of vinyl system monomeric mixtures (B-1), and the pre emulsion of the vinyl system monomeric mixture (B-1) was obtained. After carrying out the nitrogen purge of the inside, holding the internal temperature of a reactor at 70 \*\* and adding 0.3 copy of sodium persulfate, the pre emulsion of the vinyl system monomeric mixture (B-1) was added over 3 hours to this, and temperature up of the internal temperature was carried out to 80 \*\* after that, it held for 2 hours, and the reaction was terminated. Deionized water and an ammonia solution were added to the obtained resin dispersant, it adjusted to it so that solid content might be set to pH 7.5-8.5 40%, and the aqueous resin composition was obtained. The coat quality assessment result of the obtained aqueous resin composition is shown in Table 4.

[0062][Example 9] An agitator, a thermometer, and a flowing-back condensation machine in the polymerization reaction machine which it had 300 copies of deionized water, 100 copies of solid vinyl system copolymers (A-3) were thrown in, 28% of ammonia solutions [ 19.0 copies of ] were added, and it stirred as it is for 30 minutes, and temperature up was carried out to 70 more \*\*, it held for 1 hour, and the aquosity liquid of the vinyl system copolymer (A-3) was obtained. Next, 250 copies of vinyl system monomeric mixtures (B-1), four copies of dialkyl sulfo sodium succinate, and 100 copies of deionized water were added, and the pre emulsion of the vinyl system monomeric mixture (B) was obtained. After carrying out the nitrogen purge of the inside, holding the internal temperature of a reactor at 70 \*\* and adding 0.5 copy of sodium persulfate, the pre emulsion of the aforementioned vinyl system monomeric mixture (B-1) was added over 4 hours, and temperature up of the internal temperature was carried out to 80 \*\* after that, it held for 2 hours, and the reaction was terminated. Deionized water and an ammonia solution were added to the obtained resin dispersant, it adjusted to it so that solid content might be set to pH 7.5-8.5 45%, and the aqueous resin composition was obtained. The coat quality assessment result of the obtained aqueous resin composition is shown in Table 4.

[0063][Example 10] in the polymerization reaction machine provided with the agitator, the

thermometer, and the flowing-back condensation machine. 240 copies of deionized water and 100 copies of solid vinyl system copolymers (A-2) were thrown in, 28% of ammonia solutions [ 4.5 copies of ] were added, and it stirred as it is for 30 minutes, and temperature up was carried out to 70 more \*\*, it held for 1 hour, and the aquosity liquid of the vinyl system copolymer (A-2) was obtained. Next, after carrying out the nitrogen purge of the inside of a reactor, holding an internal temperature at 70 \*\* and adding 0.2 copy of sodium persulfate, 40 copies of vinyl system monomeric mixtures (B-2) were added over 2 hours to this, and temperature up of the internal temperature was carried out to 80 \*\* after that, it held for 2 hours, and the reaction was terminated. Deionized water and an ammonia solution were added to the obtained resin dispersant, it adjusted to it so that solid content might be set to pH 7.5-8.5 35%, and the aqueous resin composition was obtained. The coat quality assessment result of the obtained aqueous resin composition is shown in Table 4.

[0064][Comparative example 8] An agitator, a thermometer, and a flowing-back condensation machine in the polymerization reaction machine which it had 220 copies of deionized water, 100 copies of solid vinyl system copolymers (A-2) were thrown in, 28% of ammonia solutions [ 4.5 copies of ] were added, and it stirred as it is for 30 minutes, and temperature up was carried out to 70 more \*\*, it held for 1 hour, and the aquosity liquid of the vinyl system copolymer (A-2) was obtained. Next, after carrying out the nitrogen purge of the inside of a reactor, holding an internal temperature at 70 \*\* and adding 0.2 copy of sodium persulfate, 25 copies of vinyl system monomeric mixtures (B-2) were added over 2 hours to this, and temperature up of the internal temperature was carried out to 80 \*\* after that, it held for 2 hours, and the reaction was terminated. Deionized water and an ammonia solution were added to the obtained resin dispersant, it adjusted to it so that solid content might be set to pH 7.5-8.5 35%, and the aqueous resin composition was obtained. The coat quality assessment result of the obtained aqueous resin composition is shown in Table 5.

[0065][Comparative example 9] An agitator, a thermometer, and a flowing-back condensation machine in the polymerization reaction machine which it had 300 copies of deionized water, 100 copies of solid vinyl system copolymers (A-3) were thrown in, 28% of ammonia solutions [ 19.0 copies of ] were added, and it stirred as it is for 30 minutes, and temperature up was carried out to 70 more \*\*, it held for 1 hour, and the aquosity liquid of the vinyl system copolymer (A-3) was obtained. Next, 12 copies of glycerin allyl nonylphenyl polyoxyethylene ammonium sulfate ether and 100 copies of deionized water were added to 320 copies of vinyl system monomeric mixtures (B-1), and the pre emulsion of the vinyl system monomeric mixture (B) was obtained. After carrying out the nitrogen purge of the inside, holding the internal temperature of a reactor at 70 \*\* and adding 0.5 copy of sodium persulfate, the pre emulsion of the aforementioned vinyl system monomeric mixture (B-1) was added over 4 hours, and temperature up of the internal temperature was carried out to 80 \*\* after that, it held

for 2 hours, and the reaction was terminated. Deionized water and an ammonia solution were added to the obtained resin dispersant, it adjusted to it so that solid content might be set to pH 7.5-8.5 45%, and the aqueous resin composition was obtained. The coat quality assessment result of the obtained aqueous resin composition is shown in Table 5.

[0066]

[Table 4]

実施例	水性樹脂組成物									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 成分	A-1	A-2	A-3	A-6	A-9	A-11	A-1	A-1	A-3	A-2
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
脱イオン水	250	250	250	250	250	250	250	250	300	240
アンモニア水(28wt%)	7.9	5.1	14.8	5.6	7.9	7.9	7.9	7.9	19.0	4.5
塩基／酸基(当量比)	0.7	0.9	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8
(B) 成分	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	B-2
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	250	40
Tg (°C)	46.8	42.5	49.3	48.3	46.4	46.8	47.1	46.8	32.7	57.3
耐水性	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎	○
耐アルコールショック性	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎

[0067]

[Table 5]

比較例	水性樹脂組成物									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
(A) 成分	A-4	A-5	A-7	A-8	A-10	A-12	A-13	A-2	A-3	
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
脱イオン水	250	250	250	250	250	250	250	220	300	
アンモニア水(28wt%)	4.2	17.3	6.3	7.9	7.9	7.9	7.9	4.5	19.0	
塩基／酸基(当量比)	1.0	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.9	
(B) 成分	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	25	320	
Tg (°C)	35.2	39.6	34.7	43.6	46.6	46.8	46.8	63.6	29.2	
耐水性	*1	*2	×	*1	×	*2	△	×	*1	
耐アルコールショック性	*1	*2	○	*1	○	*2	△	◎	*1	

[0068]\*1: An aggregate occurs during a polymerization. Evaluation non-working.

\*2: Thicken during a polymerization. Evaluation non-working.

[0069]

[Effect of the Invention] The aqueous resin composition of this invention is an emulsion which has the character of water-soluble resin.

The coat obtained by improving the alcoholic [-proof] shocking nature which was a technical problem of the emulsion from the former is excellent in a water resisting property.

Therefore, the aqueous resin composition of this invention can be conveniently used as aquosity covering material constituents, such as a paint and printer's ink, adhesives or paper, a processing treatment agent of textiles, etc.

It is very useful on industry.

[Translation done.]

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 08 L 33/00  
 C 08 F 2/22  
 C 08 L 57/10  
 // C 09 D 5/02

識別記号

F I  
 C 08 L 33/00  
 C 08 F 2/22  
 C 08 L 57/10  
 C 09 D 5/02

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-69622

(22)出願日 平成9年(1997)3月24日

(71)出願人 000006035  
 三菱レイヨン株式会社  
 東京都港区港南一丁目6番41号  
 (72)発明者 土井 康敬  
 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号  
 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内  
 (72)発明者 福住 達志  
 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号  
 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内  
 (72)発明者 野村 美菜  
 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号  
 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54)【発明の名称】 水性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐アルコールショック性、皮膜の耐水性等に優れた水性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 固形酸価50～200mgKOH/g、  
 固形水酸基価5～80mgKOH/g、重量平均分子量  
 5000～50000の範囲である、懸濁重合法によっ  
 て製造された平均粒子径が30～400μmのビニル系  
 共重合体(A)100重量部を揮発性塩基を含有する水  
 系媒体中に溶解または分散させ、この水系媒体中にビニ  
 ル系単量体混合物(B)30～300重量部を分散させ  
 て乳化重合することにより得られる水性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固形酸価50～200mgKOH/g、  
 固形水酸基価5～80mgKOH/g、重量平均分子量  
 5000～50000の範囲である、懸濁重合法によっ  
 て製造された平均粒子径が30～400μmのビニル系  
 共重合体（A）100重量部を揮発性塩基を含有する水  
 系媒体中に溶解または分散させ、この水系媒体中にビニ  
 ル系单量体混合物（B）30～300重量部を分散させ  
 て乳化重合することにより得られる水性樹脂組成物。

【請求項2】 ビニル系单量体混合物（B）が、グリシ  
 ジル基含有ビニル系单量体を4～30重量%含有するこ  
 とを特徴とする請求項1記載の水性樹脂組成物。

【請求項3】 ビニル系单量体混合物（B）が、界面活  
 性剤によって水中に分散されたプレエマルションの状態  
 であることを特徴とする請求項1記載の水性樹脂組成  
 物。

【請求項4】 界面活性剤が、共重合可能なビニル基を  
 含有する化合物であることを特徴とする請求項3記載の  
 水性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、印刷インキ  
 等の水性被覆材、接着剤あるいは紙、纖維の加工処理剤  
 等に有用な水性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水溶性または水分散性ビニル系ポリマー  
 を乳化安定剤として使用するエマルションは、低分子量  
 の乳化剤を含まないために、これを塗布すると比較的耐  
 水性の良い皮膜が得られる。このようなエマルション  
 は、水溶性ポリマーの性質を兼ね備えているために、被  
 覆材料用途に適した特性を有することが知られており、  
 皮膜形成性、顔料分散性、基材密着性に優れ、また、流  
 動性が粘性流動に近いために、塗工性にも優れ、皮膜に  
 高外観を与えるという特徴を有する。

【0003】例えば、特開昭53-84091号公報には、顔料分散性、レベリング性、印刷塗装時の版詰まり  
 性が良好であることを特徴とする、高酸価の水溶性ビニ  
 ル系ポリマーを乳化安定剤として使用することによって  
 得られるエマルションが提案されている。

【0004】しかし、このエマルションは、耐アルコ  
 ルショック性等に代表される分散安定性が不十分である  
 ために、例えば塗膜外観や乾燥性の向上を目的として多  
 量のアルコール溶剤を配合させると、凝集物が生じやす  
 いという問題点を有する。また、このエマルションは、  
 分散剤となる水溶性ポリマーと、乳化重合する单量体成  
 分との相溶性が低い傾向にあり、このために塗膜外観が  
 損なわれやすいという問題点を有する。

【0005】このようなエマルションの分散安定性や相  
 溶性を改善する方法は、従来から検討されている。

【0006】例えば、特開昭52-110749号公報

には、溶液重合法によって得られる高酸価のアクリル系  
 樹脂に、グリシジル（メタ）アクリレートを反応させた  
 変性アクリル系樹脂をポリマー分散剤として使用し、重  
 合性ビニル单量体を水-アルコール媒体中で乳化重合す  
 ることによって得られるエマルションが記載されてい  
 る。このエマルションは、分散安定性や相溶性に優れる  
 が、これは、分散剤である変性アクリル系樹脂に導入さ  
 れたビニル基が、单量体の乳化重合時にグラフト点とな  
 り、分散剤とエマルション粒子が化学的に結合するため  
 と思われる。

【0007】また、特開平2-307999号公報には、溶液重合または塊状重合によって得られる高酸価樹  
 脂を中和、水性化し、これにグリシジル基含有ビニル系  
 单量体を含むビニル系单量体混合物を供給し、乳化重合  
 することによって得られるエマルションが記載されてい  
 る。このエマルションは、分散剤として使用される高酸  
 価樹脂中の酸基と、ビニル系单量体混合物中のグリシジ  
 ル基が、乳化重合時に反応することによって、得られる  
 エマルションの分散安定性や相溶性が改善されるものと  
 考えられる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭52-  
 110749号公報に記載されたエマルションは、溶液  
 重合した高酸価のアクリル系樹脂とグリシジル（メタ）  
 アクリレートとを反応させるのに長時間を要し、製造工  
 程が煩雑であるという問題点を有する。また、得られる  
 エマルションの媒体は水-アルコール系であり、有機溶  
 剤を多量に含むために、有機溶剤の使用範囲が制限され  
 ている分野での使用が困難であるという問題点を有す  
 る。

【0009】また、特開平2-307999号公報に記  
 載されたエマルションは、耐アルコールショック性が不  
 十分であるために、高レベルの塗膜外観や乾燥性が求め  
 られる塗料や印刷インキ等の被覆材料用途への適用が制  
 限されるという問題点を有する。

【0010】さらに、特開平2-307999号公報に記  
 載されたエマルションは、その製造工程において、溶  
 液重合により製造した高酸価樹脂を中和、水性化したポ  
 リマー溶液をそのまま分散剤として使用すると、重合安  
 定性が低下し、乳化重合中に増粘、ゲル化しやすくなる  
 ために、乳化重合前に分散剤溶液から有機溶剤を留去す  
 る必要があるという問題点を有する。溶剤の留去はその  
 製造工程を煩雑にし、実用上好ましくない。また、高酸  
 価樹脂を塊状重合で製造する場合には、得られる樹脂の  
 水への溶解性を良好にするために、樹脂を微粉碎したり、  
 樹脂の親水性を高めたりする必要があり、その結果  
 製造工程が煩雑となったり、皮膜の耐水性が低下する  
 という問題点を有する。

【0011】本発明は上述の背景によりなされたもので  
 あり、その目的は、耐アルコールショック性、皮膜の耐

水性等に優れた水性樹脂組成物を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために観察検討した結果、懸濁重合法で製造される特定の固形のビニル系共重合体を水系媒体中に揮発性塩基を用いて溶解または分散させた水性液が、乳化重合時に使用する乳化剤として優れた作用を示し、これより得られる水性樹脂組成物は、高度の耐アルコールショック性および皮膜の耐水性を有することを見いだし、本発明を完成した。

【0013】すなわち本発明は、固形酸価50～200mg KOH/g、固形水酸基価5～80mg KOH/g、重量平均分子量5000～50000の範囲である、懸濁重合法によって製造された平均粒子径が30～400μmのビニル系共重合体(A)100重量部を揮発性塩基を含有する水系媒体中に溶解または分散させ、この水系媒体中にビニル系単量体混合物(B)30～300重量部を分散させて乳化重合することにより得られる水性樹脂組成物にある。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明で使用されるビニル系共重合体(A)は、懸濁重合法によって製造され、平均粒子径が30～400μmの範囲である必要がある。

【0015】これは、同じ組成のビニル系共重合体であっても、懸濁重合法によって製造したものを分散剤として使用した方が、溶液重合法等で製造したものを使用した場合に比べて、乳化重合を安定に行うことができ、重合中に凝集物を生じにくい傾向にあるためである。この詳細な理由は不明であるが、ビニル系共重合体の共重合性の違いに由来すると考えられる。

【0016】また、本発明で使用されるビニル系共重合体(A)は、その平均粒子径が30～400μmの範囲とすることによって、粉末の飛散が少ないために取り扱い性が良好であり、かつ水系媒体への溶解性が良好になる。より好ましくは、70～350μmの範囲である。本発明では、ビニル系共重合体(A)を懸濁重合法で製造するので、このような特定の平均粒子径を有する微粒子を容易に製造することができる。また、汎用によって、容易にビニル系共重合体(A)を固形樹脂として得ることができ、有機溶剤除去の煩雑な操作が不要であるという特徴を有する。

【0017】本発明で使用されるビニル系共重合体

(A)は、固形酸価が50～200mg KOH/gの範囲である必要がある。固形酸価を50mg KOH/g以上とすることによって、(A)成分の水溶解性、および乳化重合時における分散安定性が良好になると同時に、得られる水性樹脂組成物の耐アルコールショック性が良好となる傾向にあるためである。また、固形酸価を200mg KOH/g以下とすることによって、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐水性が良好となる傾向にある

ためである。より好ましくは70～150mg KOH/gの範囲である。本発明で使用されるビニル系共重合体(A)は、カルボキシル基やスルфон酸基等の酸性基を有する酸基含有ビニル化合物を構成成分とし、この酸基含有ビニル化合物は、(A)成分の固形酸価が50～200mg KOH/gの範囲となるように6～40重量%の範囲で使用されることが好ましい。

【0018】酸基含有ビニル化合物の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の一塩基

10 酸；スマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の二塩基酸；およびこれらの部分エステル等が挙げられる。これらは二種以上を組み合わせて使用することも可能である。なかでもカルボキシル基含有ビニル化合物を使用した場合には、(A)成分の水系溶媒への溶解性または分散性、およびビニル系単量体混合物(B)を乳化重合する際の分散安定性が非常に良好である傾向にあり好ましい。特に好ましいカルボキシル基含有ビニル化合物は、(メタ)アクリル酸、イタコン酸である。

【0019】本発明で使用されるビニル系共重合体

20 (A)は、固形水酸基価が5～80mg KOH/gの範囲である必要がある。これは、固形水酸基価を5mg KOH/g以上とすることによって、乳化重合時のエマルジョンの分散安定性が良好となる傾向にあるためである。また、固形水酸基価を80mg KOH/g以下とすることによって、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐水性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは10～50mg KOH/gの範囲である。本発明で使用されるビニル系共重合体(A)は、水酸基含有ビニル化合物を構成成分とし、この水酸基含有ビニル化合物は、(A)成分の固形水酸基価が5～80mg KOH/gの範囲となるように1～30重量%の範囲で使用されることが好ましい。

【0020】水酸基含有ビニル化合物の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのポリε-カプロラクトン付加物、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのなかでも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0021】本発明で使用されるビニル系共重合体

(A)を構成するその他のビニル化合物は、30～93重量%の範囲で用いられ、少なくとも1個の重合可能なビニル基を有するものの中から目的に応じて任意に選ぶことができる。

【0022】その他のビニル化合物としては、たとえばステレン、ビニルトルエン、α-メチルステレン、ベンジル(メタ)アクリレートなどのビニル芳香族化合物、メ

チル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレートなどの炭素数1~18個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、グリシル(メタ)アクリレート、アリルグリシルエーテルなどのグリシル基を含有するビニル化合物、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能ビニル化合物、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアルキルアミノ(メタ)アクリレートおよびそのアルキルハライド塩、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブロモキシメチル(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等のアミド基を含有するビニル化合物、その他アリル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル等の公知の重合性ビニル化合物が挙げられる。

【0023】本発明で使用されるビニル系共重合体(A)は、重量平均分子量が5000~50000の範囲である必要がある。これは、重量平均分子量を5000以上とすることによって、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐水性が良好となる傾向にあるためである。また、重量平均分子量を5000以下とすることによって、ビニル系単量体混合物(B)の乳化重合時における凝集物の発生や粘度上昇が抑制され、乳化重合を安定に行うことができる傾向にあるためである。より好ましくは8000~30000の範囲である。

【0024】本発明で使用されるビニル系共重合体(A)は、二次転移温度(以下Tg)が20~130°Cの範囲であることが好ましい。これは、Tgを20°C以上とすることによって、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐ブロッキング性や耐水性が良好になる傾向にあり、130°C以下とすることによって、得られる水性樹脂組成物の皮膜形成性が良好になる傾向にあるためである。より好ましくは40~110°Cの範囲である。

【0025】本発明で使用されるビニル系共重合体(A)を懸濁重合法で製造する際には、例えば下記に挙した分散剤、開始剤、および必要に応じて連鎖移動剤等が使用されるが、これらに限定されるものではない。また、単量体の供給方法や重合温度などの重合条件も特に限定されるものではない。

【0026】分散剤としては、例えば、70~100%の範囲のケン化度のポリビニルアルコール、ポリ(メ

タ)アクリル酸ソーダ塩等公知の水溶性高分子等を使用することができる。

【0027】開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系開始剤等を使用することができる。

【0028】連鎖移動剤としては、例えば、n-ードデシルメルカプタン、α-メチルスチレンダイマー等を使用することができる。

【0029】懸濁重合法によって製造されるビニル系共重合体(A)は、懸濁重合が終了した後に、沪過、乾燥することによって容易に固体の樹脂として取り出すことができる。

【0030】ビニル系共重合体(A)は、揮発性塩基を含有する水系媒体中に溶解または分散させることによって、分散剤として使用することができる。この場合において、水酸化ナトリウムや水酸化アンモニウム等の不揮発性塩基を使用すると、得られる水性樹脂組成物を各種用途に適用した後においても、不揮発性塩基およびその塩が樹脂中に残存することになる。これは、樹脂の耐水性等に悪影響を招く場合があるので好ましくない。

【0031】ビニル系共重合体(A)の溶解または分散に使用される揮発性塩基としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、トリプロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン等が挙げられる。これらは目的に応じて2種類以上を組み合わせて使用することができるが、中でもアンモニアを使用した場合が、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐水性が良好になる傾向にあり特に好ましい。

【0032】揮発性塩基は、ビニル系共重合体(A)中の酸基に対して0.5~1等量となる範囲で使用されるのが好ましい。これは、使用する揮発性塩基を0.5等量以上とすることによって、(A)成分の水系溶媒への溶解性または分散性が良好となり、ビニル系単量体混合物(B)を乳化重合する際の分散安定性が良好となる傾向にあるためである。また、使用する揮発性塩基を1等量以下とすることによって、(A)成分の水溶液または水分散液の粘度が高くなりすぎないので、乳化重合時におけるビニル系単量体混合物(B)の分散安定性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは0.6~0.9等量の範囲である。

【0033】ビニル系共重合体(A)の水溶液もしくは水分散液を得る場合に使用する水の量は、得られる水溶

液または水分散液の固形分が25～35重量%となるように調整することが好ましい。固形分を25重量%以上とすることによって、得られる本発明の水性樹脂組成物の固形分が、水性被覆材、接着剤あるいは紙、繊維の加工処理剤等の用途に適したものになる傾向にあり、固形分を35重量%以下とすることによって、(A)成分の水溶液または水分散液の粘度が高くなりすぎないので、乳化重合時におけるビニル系单量体混合物(B)の分散安定性が良好となる傾向にある。

【0034】ビニル系共重合体(A)を分散剤として使用して得られる本発明の水性樹脂組成物は、分散安定性が高く、低粘度であり、40～45重量%程度の高固形分での取扱いが可能である。また揮発性塩基以外の有機溶剤を含まず、安全衛生上好ましい形態を有する。

【0035】本発明で使用されるビニル系单量体混合物(B)は、ビニル系共重合体(A)の構成成分として使用されるビニル系化合物と同様な公知の化合物を適宜組み合わせて使用することができるが、特にグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基を含有するビニル系化合物を使用するのが好ましい。この場合、グリシジル基を含有するビニル系化合物の使用量は、ビニル系单量体混合物(B)の4～30重量%の範囲であることが好ましい。これは、グリシジル基を含有するビニル系化合物の使用量を4重量%以上とすることによって、得られる水性樹脂組成物の耐アルコールショック性や、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐水性が良好となる傾向にあり、30重量%以下とすることによって、得られる水性樹脂組成物の粘度が実用に適したものとなり、皮膜の造膜性が良好になる傾向にあるためである。より好ましくは、6～15重量%の範囲である。

【0036】本発明におけるビニル系单量体混合物(B)の使用量は、ビニル系共重合体(A)100重量部に対して30～300重量部の範囲である必要がある。これは、使用量を30重量部以上とすることによって、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐水性が良好となる傾向にあり、300重量部以下とすることによって、乳化重合を安定に行うことができ、重合中に大粒径の粒子や凝集物が生じにくく、得られる水性樹脂組成物の造膜性、耐水性が良好となる傾向にあるためである。好ましくは、50～200重量部の範囲である。

【0037】本発明の水性樹脂組成物は、ビニル系共重合体(A)を揮発性塩基を含有する水系媒体中に溶解させ、この水性液にビニル系单量体混合物(B)を添加し、乳化重合することにより得られる。

【0038】ビニル系单量体混合物(B)の添加方法については特に限定されるものではないが、重合安定性の点から、ビニル系单量体混合物(B)を界面活性剤によって水中に分散されたプレエマルションとして添加するのが好ましい。

【0039】使用される界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテルなどのノニオン系界面活性剤等が挙げられ、また、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸エステルのナトリウム塩、アルキルアリルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩、グリセリンアリルノニルフェニルポリオキシエチレン硫酸アンモニウムエーテルなどのアニオン系重合性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルベンゼン(メタ)アクリレート、グリセリンアリルノニルフェニルポリエチレングリコールエーテル等の重合性界面活性剤が挙げられ、これらは目的に応じて2種類以上を組み合わせて使用することができるが、中でも、共重合可能なビニル基を含有する重合性界面活性剤を使用した場合が、水性樹脂組成物から得られる皮膜の耐水性が良好になる傾向にあり特に好ましい。

【0040】乳化重合の開始剤としては、過硫酸ナトリウムなどの水溶性開始剤や過酸化物とチオ硫酸ナトリウム等の還元剤を併用するレドックス系開始剤など、従来公知の開始剤を使用することができ、必要に応じて従来公知の連鎖移動剤も使用することができる。また、反応温度、反応時間等の重合条件は、特に限定されるものではないが、通常40℃～100℃の重合温度で、单量体混合物あるいはそのプレエマルションを連続的に添加し、2～10時間程度反応させれば良い。

【0041】本発明の水性樹脂組成物を例えば塗料やインキとして用いる場合には、高度の性能を発現させるために、造膜助剤、消泡剤、顔料分散剤、増粘剤、ワックス、防腐剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

#### 【0042】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。実施例及び比較例における部は重量部、%は重量%を表す。また、実施例および比較例で得られた水性被覆材組成物の特性の評価は以下に示す方法を用いて行った。

【0043】<Tgの計算方法>各成分モノマーのホモノポリマーのTg(文献値)から以下のF<sub>0</sub>xの式を用いて計算により求めた。

F<sub>0</sub>xの式：  $1/Tg = \sum w_n / Tg_n$  (w<sub>n</sub>=nモノマーの重量分率、Tg<sub>n</sub>=nモノマーのホモノポリマーのTg)

【0044】<重量平均分子量>GPCを用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

【0045】<酸価>ビニル系共重合体1gに含まれるカルボキシル基を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数。

【0046】<水酸基価>ビニル系共重合体1gに含ま

れる水酸基と等モルの水酸化カリウムのmg数。

【0047】<平均粒子径>固体粒子の顕微鏡写真を撮り、粒子の直径を測定し、1000粒の平均値をとって平均粒子径とした。

【0048】<耐水性>水性被覆材組成物をガラス板にソリッド膜厚が10μmとなるように塗布し、室温で1時間セッティング後、100°Cで15分乾燥し、試験片とした。この試験片を25°Cの水に12時間浸漬し、塗膜の損傷の様子を目視により観察し、以下の基準により判定した。

◎：浸漬後、塗膜に損傷が確認されない。

○：浸漬後、塗膜のわずかな白化が確認された。

△：浸漬後、塗膜の白化が確認された。

×：浸漬後、塗膜に影れなどの損傷が確認された。

【0049】<耐アルコールショック性>水性樹脂組成物100gに100gのイソプロピルアルコールを添加して希釈し、アルコール希釈水性樹脂分散液を得た。これを室温で1日放置し、分散液の状態を目視により観察し、以下の基準により判定した。

◎：分散液に変化なし。

○：分散液にわずかな増粘が確認された。

△：分散液が大きく増粘した。

×：分散液がゲル化または凝集物が発生した。

【0050】[ビニル系共重合体(A)の合成]

・合成例1：ビニル系共重合体(A-1)の合成

攪拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水200部にポリビニルアルコール(ケン化度80%、重合度1,700)0.6部を入れて攪拌を行い、ポリビニルアルコールを完全に溶解した後、一度攪拌を停止して、メチルメタクリレート60部、スチレン10部、n-ブチルアクリレート9部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部、メタクリル酸16部、アゾビスイソブチロニトリル2部、及びn-ドデシルメルカプタン4部からなるビニル系単量体混合物を5時間かけて滴下し、さらにアゾビスイソブチロニトリルを0.2部を加え、80°Cで2時間保持した。その後さらにアゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、80°Cで2時間保持し、反応を終了させた。得られたビニル系共重合体のイソプロピルアルコール溶液からイソプロピルアルコールを留去し、得られた固体物を粉碎することにより、ビニル系共重合体(A-13)を得た。表2に得られたビニル系共重合体(A-13)の特性を示す。

\*で再度攪拌を開始し、アゾビスイソブチロニトリル0.5部及びn-ドデシルメルカプタン5部を加えて75°Cに昇温し、反応温度を75~80°Cを維持するようにして3時間反応させ、その後温度を90°Cに昇温して1時間維持し反応を終了させた。その反応物を目開き80μmのふるいで済過し、乾燥して粒状のビニル系重合体(A-1)を得た。表1に得られたビニル系共重合体(A-1)の特性を示す。

【0051】・合成例2~12：ビニル系共重合体(A-2~A-12)の合成

構成成分の組成および連鎖移動剤の添加量を表1、表2のように変更する以外は合成例1と同様に合成し、ビニル系共重合体(A-2~A-12)を得た。

【0052】・合成例13

攪拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、イソプロピルアルコール100部を仕込み、80°Cに加熱した。これにメチルメタクリレート60部、スチレン10部、n-ブチルアクリレート9部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部、メタクリル酸16部、アゾビスイソブチロニトリル2部、及びn-ドデシルメルカプタン4部からなるビニル系単量体混合物を5時間かけて滴下し、さらにアゾビスイソブチロニトリルを0.2部を加え、80°Cで2時間保持した。その後さらにアゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、80°Cで2時間保持し、反応を終了させた。得られたビニル系共重合体のイソプロピルアルコール溶液からイソプロピルアルコールを留去し、得られた固体物を粉碎することにより、ビニル系共重合体(A-13)を得た。表2に得られたビニル系共重合体(A-13)の特性を示す。

【0053】

【表1】

(A)成分組成(重量部)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
メチルメタクリレート	60	75	45	64	20	60	40
スチレン	10	0	10	5	20	10	10
n-ブチルアクリレート	9	0	10	20	0	0	0
2-エチルヘキシルアクリレート	0	12	0	0	20	5	15
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5	5	5	5	15	25
メタクリル酸	16	8	30	6	35	10	10
連鎖移動剤 n-DM <sup>1)</sup>	5	5	3.5	5	5	5	5
特性値	酸価(mg KOH/g)	104	52	195	39	227	65
	水酸基価(mg KOH/g)	21	21	21	21	65	108
	重量平均分子量	9000	10000	15000	10000	9000	10000
	Tg(°C)	89.9	75.9	96.4	61.2	71.8	88.5
	平均粒子径(μm)	150	120	90	130	200	250

【0054】1) n-ドデシルメルカプタン

※【表2】

【0055】

※

11

12

(A)成分組成(重量部)	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
メチルメタクリレート	7.0	6.2	6.0	6.0	6.0	6.0
スチレン	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
n-ブチルアクリレート	1.4	1.0	9	9	9	9
2-エチルヘキシルアクリレート	0	0	0	0	0	0
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0	2	5	5	5	5
メタクリル酸	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
連鎖移動剤 n-DM <sup>2)</sup>	5	5	8	1	0.6	4
酸価 (mg KOH/g)	104	104	104	104	104	104
水酸基価 (mg KOH/g)	0	8.6	21	21	21	21
重量平均分子量	10000	10000	4500	40000	60000	10000
Tg (°C)	81.8	89.3	89.9	89.9	89.9	89.9
平均粒子径 (μm)	130	190	220	160	250	1000

【0056】2) n-ドデシルメルカプタン

【0057】[ビニル系単量体混合物の配合] ビニル系単量体混合物 (B-1~B-2) は表3に示す組成で配合した。

【0058】

【表3】

(B)成分組成(重量部)	B-1	B-2
メチルメタクリレート	3.5	1.0
スチレン	1.0	2.0
n-ブチルアクリレート	0	4.0
2-エチルヘキシルアクリレート	4.0	0
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5
グリジルメタクリレート	1.0	2.5
特性値	水酸基価 (mg KOH/g)	2.1
	Tg (°C)	12.9

【0059】[実施例1] 搅拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水250部、固体のビニル系共重合体 (A-1) 100部を投入し、28%のアンモニア水7.9部を添加してそのまま30分攪拌し、さらに70°Cに昇温して1時間保持し、ビニル系共重合体 (A-1) の水性液を得た。次に内温を70°Cに保持したまま反応器の内部を窒素置換し、過硫酸ナトリウム0.3部を添加したのち、これにビニル系単量体混合物 (B-1) 100部を3時間かけて添加し、その後内温を80°Cまで昇温して2時間保持し、反応を終了させた。得られた樹脂分散液に、脱イオン水およびアンモニア水を添加し、固体分が40%、pH 7.5~8.5となるように調整して水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物の塗膜性能評価結果を表4に示す。

【0060】[実施例2~7および比較例1~7] 水性樹脂組成物を合成するのに使用する固体のビニル系共重合体 (A) の水性液とビニル系単量体混合物 (B) を、表3、表4のように変更した以外は、実施例1と同様にして水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物の塗膜性能評価結果を表4、表5に示す。

【0061】[実施例8] 搅拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水250部、固体のビニル系共重合体 (A-1) 100部を投入し、28%のアンモニア水7.9部を添加してそのまま30分攪拌し、さらに70°Cに昇温して1時間保持し、ビニル系共重合体 (A-1) の水性液を得た。次に内温を70°Cに

\*重合体 (A-1) の水性液を得た。次にビニル系単量体混合物 (B-1) 100部にグリセリンアリルノニルフェニルポリオキシエチレン硫酸アンモニウムエーテル4部、脱イオン水30部を加えて攪拌し、ビニル系単量体混合物 (B-1) のプレエマルションを得た。反応器の内温を70°Cに保持したまま内部を窒素置換し、過硫酸ナトリウム0.3部を添加したのち、これにビニル系単量体混合物 (B-1) のプレエマルションを3時間かけて添加し、その後内温を80°Cまで昇温して2時間保持し、反応を終了させた。得られた樹脂分散液に、脱イオン水およびアンモニア水を添加し、固体分が40%、pH 7.5~8.5となるように調整して水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物の塗膜性能評価結果を表4に示す。

【0062】[実施例9] 搅拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水300部、固体のビニル系共重合体 (A-3) 100部を投入し、28%のアンモニア水19.0部を添加してそのまま30分攪拌し、さらに70°Cに昇温して1時間保持し、ビニル系共重合体 (A-3) の水性液を得た。次にビニル系単量体混合物 (B-1) 250部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム4部、脱イオン水100部を加えてビニル系単量体混合物 (B) のプレエマルションを得た。反応器の内温を70°Cに保持したまま内部を窒素置換し、過硫酸ナトリウム0.5部を添加したのち、前記のビニル系単量体混合物 (B-1) のプレエマルションを4時間かけて添加し、その後内温を80°Cまで昇温して2時間保持し、反応を終了させた。得られた樹脂分散液に、脱イオン水およびアンモニア水を添加し、固体分が45%、pH 7.5~8.5となるように調整して水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物の塗膜性能評価結果を表4に示す。

【0063】[実施例10] 搅拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水240部、固体のビニル系共重合体 (A-2) 100部を投入し、28%のアンモニア水4.5部を添加してそのまま30分攪拌し、さらに70°Cに昇温して1時間保持し、ビニル系共重合体 (A-2) の水性液を得た。次に内温を70°Cに

保持したまま反応器の内部を窒素置換し、過硫酸ナトリウム0.2部を添加したのち、これにビニル系单量体混合物(B-2)40部を2時間かけて添加し、その後内温を80°Cまで昇温して2時間保持し、反応を終了させた。得られた樹脂分散液に、脱イオン水およびアンモニア水を添加し、固体分が35%、pH7.5~8.5となるように調整して水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物の塗膜性能評価結果を表4に示す。

【0064】【比較例8】搅拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水220部、固体のビニル系共重合体(A-2)100部を投入し、28%のアンモニア水4.5部を添加してそのまま30分搅拌し、さらに70°Cに昇温して1時間保持し、ビニル系共重合体(A-2)の水性液を得た。次に内温を70°Cに保持したまま反応器の内部を窒素置換し、過硫酸ナトリウム0.2部を添加したのち、これにビニル系单量体混合物(B-2)25部を2時間かけて添加し、その後内温を80°Cまで昇温して2時間保持し、反応を終了させた。得られた樹脂分散液に、脱イオン水およびアンモニア水を添加し、固体分が35%、pH7.5~8.5となるように調整して水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物の塗膜性能評価結果を表5に示す。

\*【0065】【比較例9】搅拌機、温度計、還流凝縮機を備えた重合反応器に、脱イオン水300部、固体のビニル系共重合体(A-3)100部を投入し、28%のアンモニア水19.0部を添加してそのまま30分搅拌し、さらに70°Cに昇温して1時間保持し、ビニル系共重合体(A-3)の水性液を得た。次にビニル系单量体混合物(B-1)320部にグリセリンアリルノニルフェニルポリオキシエチレン硫酸アンモニウムエーテル12部、脱イオン水100部を加えてビニル系单量体混合物(B)のプレエマルションを得た。反応器の内温を70°Cに保持したまま内部を窒素置換し、過硫酸ナトリウム0.5部を添加したのち、前記のビニル系单量体混合物(B-1)のプレエマルションを4時間かけて添加し、その後内温を80°Cまで昇温して2時間保持し、反応を終了させた。得られた樹脂分散液に、脱イオン水およびアンモニア水を添加し、固体分が45%、pH7.5~8.5となるように調整して水性樹脂組成物を得た。得られた水性樹脂組成物の塗膜性能評価結果を表5に示す。

20 【0066】

【表4】

\*

実施例	水性樹脂組成物									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 成分	A-1	A-2	A-3	A-6	A-9	A-11	A-1	A-1	A-3	A-2
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
脱イオン水	250	250	250	250	250	250	250	250	300	240
アンモニア水(28wt%)	7.9	5.1	14.8	5.6	7.9	7.9	7.9	7.9	19.0	4.5
堿基/酸基(当量比)	0.7	0.9	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8
(B) 成分	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	B-2
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	250	40
T <sub>g</sub> (°C)	46.8	42.5	49.3	46.3	46.4	46.8	47.1	46.8	32.7	57.3
耐水性	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
耐アルコールショック性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0067】

※※【表5】

比較例	水性樹脂組成物								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) 成分	A-4	A-5	A-7	A-8	A-10	A-12	A-13	A-2	A-3
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
脱イオン水	250	250	250	250	250	250	250	220	300
アンモニア水(28wt%)	4.2	17.3	6.3	7.9	7.9	7.9	7.9	4.5	19.0
堿基/酸基(当量比)	1.0	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.9
(B) 成分	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1
使用量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	25	320
T <sub>g</sub> (°C)	35.2	39.6	34.7	43.6	46.6	46.8	46.8	63.6	29.2
耐水性	*1	*2	×	*1	×	*2	△	×	*1
耐アルコールショック性	*1	*2	○	*1	○	*2	△	○	*1

【0068】\*1:重合中に凝集物が発生。評価不実施。

\*2:重合中に増粘。評価不実施。

【0069】

【発明の効果】本発明の水性樹脂組成物は、水溶性レジンの性質を有するエマルションであり、従来からのエマ★

★ルーションの課題であった耐アルコールショック性を改善したものであり、得られる塗膜は耐水性に優れたものである。したがって、本発明の水性樹脂組成物は、塗料、印刷インキ等の水性被覆材組成物、接着剤あるいは紙、繊維の加工処理剤等として好適に用いることができるものであり、工業上非常に有益なものである。